

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **55164236 A**

(43) Date of publication of
application: **20. 12 . 80**

(51) Int. Cl	C08L 27/00 C08K 3/34	
(21) Application number:	54070649	(71) Applicant: NIPPON CHEM IND CO LTD:THE
(22) Date of filing:	07 . 06 . 79	(72) Inventor: KASHIWASE HIROYUKI MITA MUNEO MORISHITA TOSHIHIKO

**(54) HALOGEN-CONTAINING RESIN
COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: The title composition, capable of giving a nontoxic product, having improved thermal stability, and comprising a zinc-substituted zeolite A and a halogen-containing resin.

CONSTITUTION: 100pts.wt. of a halogen-containing resin is kneaded with 0.2W 10pts.wt. preferably 1W5pts.wt. of a

zinc-substituted zeolite A, wherein substitutable cations are substituted by zinc, in the zeolite A of the formula $(1\pm0.2)M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (1.9\pm0.5)SiO_2 \cdot (0.5W6)H_2O$ (M is cation such as Na) as a stabilizer. The use of an alkaline earth metal-substituted zeolite A, preferably Ca or Mg, in combination prevents the zinc discoloration and improves the thermal stability. An epoxy compound as an assistant stabilizer is preferably added to improve the thermal stability and transparency.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio

19 日本国特許庁 (JP) 01 特許出願公開
12 公開特許公報 (A) 昭55—164236

51 Int. Cl.¹ 識別記号 行内整理番号 43公開 昭和55年(1980)12月20日
C 08 L 27 00 CAB 7019-4 J 6911-4 J 発明の数 1
C 08 K 3 34 審査請求 未請求

(全 7 頁)

54 ハロゲン含有樹脂組成物

21特 願 昭54—70649
22出 願 昭54(1979)6月7日
72発明者 柏瀬弘之
船橋市習志野台2-44-15
72発明者 三田宗雄

千葉市真砂3-16-1-213
72発明者 森下敏彦
東京都江戸川区小松川1-10
91出願人 日本化学工業株式会社
東京都江東区亀戸9丁目15番1
号
74代理人 弁理士 豊田善雄

BEST AVAILABLE COPY

明 細 告

1. 発明の名称

ハロゲン含有樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

- 1) ハロゲン含有樹脂に安定剤として少なくとも半晶質換型のA型ゼオライトを配合してなる熱安定性良好なハロゲン含有樹脂組成物。
- 2) 安定剤として半晶質換型のA型ゼオライトおよびアルカリ土類金属直換型のA型ゼオライトを配合してなることを特徴とする特許請求の範囲才1項記載の熱安定性良好なハロゲン含有樹脂組成物。
- 3) 安定剤として亜鉛およびアルカリ土類金属を同時に置換したA型ゼオライトを配合してなることを特徴とする特許請求の範囲才1項記載の熱安定性良好なハロゲン含有樹脂組成物。
- 4) 安定剤の助剤としてエボキシ化合物を配合することを特徴とする特許請求の範囲才1項乃至才3項のいずれかの項記載の熱安定性良好なハロ

ゲン樹脂組成物。

5) アルカリ土類金属直換型のA型ゼオライトがカルシウムまたはマグネシウム直換型のA型ゼオライトであることを特徴とする特許請求の範囲才2項又は才3項記載の熱安定性良好なハロゲン含有樹脂組成物。

6) ハロゲン含有樹脂が塩化ビニル系樹脂であることを特徴とする特許請求の範囲才1項乃至才5項のいずれかの項記載の熱安定性良好なハロゲン含有樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ハロゲン含有樹脂に安定剤として半晶質換型A型ゼオライトを配合してなるハロゲン含有樹脂組成物に関する。

一般にハロゲン含有合成樹脂は、加熱成形加工を行なう際に、主として脱ハロゲン化水素に起因する熱分解を起し易く、あるいは、使用する紫外光への曝露等によつて同様に分解する傾向があり、その結果黄緑、ピンク、褐色と並次々色すると共に物理的性質や耐久性も損われる。従つて、特に

加熱加工處理に当り、上記の如き劣化を抑制するため、これまで多くの安定剤が提案されかつ不可欠なものとして使用されている。例えば、代表的なものとしては、鉛、亜鉛、カドミウム、カルシウム、バリウム等の金属石けん系の安定剤あるいはブチル酸マレイン酸エステル、オクチル酸マレイン酸エステルなどの有機酸系安定剤等がある。しかしながら、これらは耐熱性はあつても耐候性に劣るとか、透明性に欠ける、毒性を有するとか、高価であるとかで一長一短であつて多くの場合併用してそれぞれの欠点を補なり妥協的な使用方法が行なわれている。とくに、最近は、成型加工は高温度域で行なうことが多くなつていて加工時の耐熱安定性を付与する安定剤への要求が高まると共にできるだけ作業時および使用面から無毒性のものへの要求は一段と大きい。ハロゲン含有樹脂製品の用途が食品包装用、食品容器、飲料用パイプ、幼児用玩具等の場合、安定剤の毒性が重要な問題になる。このような用途に対する無毒性安定剤としては、(1)カルシウム-亜鉛金属

を触媒的に分解するとして脱水活性化を必须としているが、結晶水を完全に脱水するにはかなりの時間にて熱処理操作を必要とする欠点があり、そのわりには樹脂の耐熱性はそれほど期待しうるものではない。

本発明者らは、A型ゼオライトの安定剤としての適用につき、上記の問題に鑑み研究の結果、亜鉛交換型のA型ゼオライトがハロゲン含有樹脂に対して耐熱安定性を著しく向上させること、さらにたとえアルカリ土類金属交換型のA型ゼオライトを使用することによつてより耐熱安定性がさらに改善することを知見し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、ハロゲン含有樹脂に安定剤として少なくとも亜鉛交換型のA型ゼオライト（以下A型亜鉛ゼオライトといふ）を配合してなる耐熱安定性良好なハロゲン含有樹脂組成物にかかる。本発明において使用するA型亜鉛ゼオライトとは、一般式（I : 0.2） $M_xO \cdot A_2O_3 \cdot (L_9 : 0.5)$ $\cdot H_2O$ （0.5～6）H₂O（式中MはNa、K、NH₄、Li等の1価カチオンまたはそれと等量の多

石けん系、(2)有機スズ系に大別されるが、(1)の割合比較的安価であるが透明性が悪く、成型加工時に褐色色がみられ、且つ長期の熱安定性が劣る。(2)は透明性は優れているが非常に高価であり、また耐候性にも問題がある。

また他の無毒性の安定剤としてゼオライトを使用することが知られる。例えば、塩化ビニル樹脂の熱安定性を向上させるものとして、300℃以上の温度で脱水活性化したA型ゼオライトを用いる場合（米国特許3,245,946号明細書参照）あるいは含水率18～25%のゼオライトぬと他の特定された安定剤と併用して相乗効果を期待して用いる場合（米国特許4,000,100号明細書参照）がある。しかしながら、後者においては、本発明者らの実験によれば、殆んど相乗効果は期待できず、むしろ多くの場合併用による負の効果が現われ、効果があつても既知の安定剤単独効果と変わらないことが多い。

一方、前者においては、結晶水のあるゼオライトはその水が塩素と反応して塩化水素となり塩

価カチオンを示す）で表わされるA型ゼオライトのうち、直換可能なカチオンMの全部又は一部が亜鉛で直換して占められているものである。Mの90%以上がZnで直換されている代表的な亜鉛ゼオライトのX線回折図を未直換A型ゼオライト（Na型・以下A型ナトリウムゼオライト）のそれと比較して図1に示す。このような亜鉛ゼオライトは種々の方法によつて調製することができるが、最も一般的な方法は、例えば、A型ナトリウムゼオライト（Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂·4.5H₂O）の水性クラリーに可溶性亜鉛塩、例えば、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛などの水溶液を添加してイオン交換によつて行なうことができる。ジャーナルオブアメリカンケミカルソサイアティー、J. Am. Chem. Soc. 78・5963 (1956)。この場合の原料であるA型ナトリウムゼオライトの粒子は一次粒子ができるだけ細かいものがよく、多くの場合10μ以下のものであることがである。

また、本発明においては、亜鉛ゼオライトの半

併用のみならず、他の態様としてカルシウムやマグネシウムなどのアルカリ土類金属換型ゼオライト（以下A型アルカリ土類金属ゼオライトと音う）を併用することによつて、さらに熱安定性は改善させることができる。これは従来の亜鉛系安定剤に見られる様にいわゆる「亜鉛だけ」と同じ現象がA型亜鉛ゼオライトにも現われることがあり、この場合にA型アルカリ土類金属ゼオライトをA型亜鉛ゼオライトと併用することによつて、当該現象を抑制することができることが確認された。

すなわち、本発明におけるA型亜鉛ゼオライトは従来のステアリン酸亜鉛などの市販されている亜鉛系安定剤に比べ「亜鉛だけ」の発生する時期は遅く、これ自体の安定化能力もすぐれているが、A型アルカリ土類金属ゼオライトを併用添加することによつて、より完全に樹脂の熱安定性を改善させることができる。

A型アルカリ土類金属ゼオライトの調製は、A型亜鉛ゼオライトのそれと同様にA型ナトリウム

7

場合が特に好適である。

これ等各種のA型ゼオライトは含水率18~25%のものでも、800℃以下の温度で焼成された殆ど含水率のないものでもその熱安定効果は変わらない。

以上の本発明にかかるゼオライトは、必要に応じてその他の公知の安定剤を併用しても差しつかえなく、また例えば、通常用いられる顔料、充填剤、発泡剤、難燃剤、表面処理剤、滑剤、加工助剤などを使用することができる。

本発明において、補助安定剤として、エポキシ化合物、キレータの併用も熱安定性、透明性の向上により役立つので好ましい。

一方これに適用されるハロゲン含有樹脂としては、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、塩化ケム、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-ブロピレン共重合体、塩化ビニル-イソブレン共重合体、有体、塩化ビニル-スチレン共重合体、塩化ビニル-スチレン共重合体、

ゼオライトの水性スラリーにカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウムなどアルカリ土類金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩などの塩水溶液を添加してイオン交換によつて行なうこと出来る。また、前記のA型亜鉛ゼオライトの1種であるが亜鉛とアルカリ土類金属で同時に変換した亜鉛・アルカリ土類金属換型のA型ゼオライト（以下A型亜鉛・アルカリ土類金属ゼオライトと音う）も他のA型アルカリ土類金属ゼオライト併用の態様としてハロゲン含有樹脂を好ましく熱安定化することが出来る。

このA型亜鉛・アルカリ土類金属ゼオライトの製法はたとえばA型ナトリウムゼオライトを用いて所望モル比の亜鉛およびアルカリ土類金属の塩の水溶液への含浸を、亜鉛塩水溶液、アルカリ土類金属塩水溶液の混合溶液について、1段に、あるいは各溶液につき2段に行なうことによつてなされる。

かかるアルカリ土類金属換型のゼオライトはいずれも金属としてカルシウム又はマグネシウムの

8

塩化ビニル-ブタジエン共重合体、
ルーアソブチレン共重合体、[△]塩化ビニル-ステレン-無水マレイン酸共重合体、塩化ビニル-ステレン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-マレイン酸エステル共重合体、内部可塑化ポリ塩化ビニルおよび前記含塩素合成樹脂とポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンなどローラーフィン重合体、ポリスチレン、ポリアクリル等、その他の重合体とのブレンドされた樹脂の如き含塩素樹脂、ポリ臭化ビニル、ポリフッ化ビニルなどの他のハロゲン含有樹脂およびこれらと他の合成樹脂との混合物などが挙げられ、これらのうち、最も一般的なのは、塩化ビニル系樹脂である。

本発明においては可塑剤を添加したいわゆる軟質の含ハロゲン樹脂、可塑剤を添加しない硬質の含ハロゲン樹脂双方共に熱安定性は増大する。

A型亜鉛ゼオライトの樹脂への添加量はゼオライトの物性、樹脂の種類、他の樹脂添加剤、使用目的などによつて一様でないが、多くの場合、樹脂100部に対して0.2乃至1.0部の範囲であり。

特開昭55-164236(4)

右の1～5部の範囲が好適である。添加量が約0.2部以下の場合は耐熱効果が不充分であり、一方、約1.0部以上では効果が飽和傾向を示すと共に加工性や透明性が劣化する傾向となつてくるので好ましくない。

本発明に係るハロゲン含有樹脂組成物は、公知の方法により混合肥りは程相した後、押出成型、射出成型、圧縮成型、インフレーション、カレンダー加工、ニードリング、スラッシュ成型などによつて耐熱性の改善された無害の製品とすることができる。

本発明の耐熱性付与以外の最も大きい特徴的な効果は、人畜に対して無害性であることがあげられるが、A型亜鉛ゼオライトはそれ自体、形や容積が変化することがないのですば安定性が保たられ、充填剤としての効果があり、また化学的にも安定で例えば強化物によつて着色することもない。更に樹脂組成物を製造する際のブリーディング、フレートアウトなどのトラブルを生じることもない。

1.1

CuO	19.4 wt%
AZO	25.3 "
SiO ₂	30.9 "

このA型亜鉛ゼオライトの塩化ビニル樹脂に対する耐安定性付与能力を調べるために、次の配合によって混合機でよく混合してから180℃のテストローラーで5分間成形し、0.3mmの厚さのシート状に成形し、テストベース（3mm×4mm）を各種作成した。

塩化ビニル樹脂（ゼオン103EP）100部
ステアリン酸 1部

A型亜鉛ゼオライト 确定量

このテストベースを170℃のギヤオーブン中に静置し、着色度の経時変化とA型亜鉛ゼオライトの添加量の関係を調べた。またA型亜鉛ゼオライトの代わりに安定剤として三塩基性硫酸鉛を3部添加したもの（以下）と比較した。

ケミカルに結果をうけ、なお安定剤の添加量が少ない場合、テストローラーによる見練時の加熱には、て着色することがある。

次に、本発明を実施例を挙げて具体的に説明する。

実施例1

A型亜鉛ゼオライトは次の様にして調製した。即ちオ1回(1)に示すX線回折パターンを示すA型ナトリウムゼオライト25gを300mLの水に分散させたスラリーに硝酸亜鉛水溶液[25g-Zn(NO₃)₂·6H₂O / 500mL-H₂O]を搅拌しながら添加し、添加終了後6時間搅拌したのち、1昼夜静置し、上澄液を除去後再び硝酸亜鉛水溶液[15g-Zn(NO₃)₂·6H₂O / 500mL-H₂O]を搅拌しながら添加し、6時間搅拌後1昼夜静置し過剰を離した。固型分を1Lの水に再分散させたのちが過剰を洗浄した。この固型分を2回くり返したのち、固型分を120℃で8時間乾燥した。これを1昼夜大気中に放置したのち粉碎してA型亜鉛ゼオライトのサンプルに供した。このもののX線回折パターンはオ1回(2)に示すとおりである。また化学分析の結果、次の様な組成であつた。

1.2

オ1表

No.	1	2	3	4	5
配 比 値化ビニル系樹脂 (ゼオン103EP)	100	100	100	100	100
ステアリン酸	1	1	1	1	1
合 A型亜鉛ゼオライト	1	2	3	5	-
三塩基性硫酸鉛	-	-	-	-	3
0 分	1	0.5	0.0	0.0	0.0
着 色 10 分後	1.5	0.5	0.5	0.5	0.5
20 "	1.5	1.0	0.5	0.5	0.5
30 "	3.0	1.0	0.5	0.5	1.0
度 40 "	4.5	1.0	1.0	1.0	1.5
60 "	5	3.5	3.0	1.0	2.5

(注) 着色度は、0.0（無色）

1.0（やや青色）

2.0（淡黄色）

3.0（黄色）

4.0（褐色）

5.0（黒化）で示した。

初期色に比べ初期着色が改善されている。

実施例2

実施例1によるとA型亜鉛ゼオライトはその初期着色防止能は優れているが、時間の経過と共に着色やけの現象が現われることが認められた。

この着色やけを防止するため他の添加物の効果を調べた。カルシウム、マグネシウム、ストロンチウムで置換したゼオライトは各金属の塩化物水溶液を用い実施例1に示すA型亜鉛ゼオライトの調製と同様の操作を行なつて調整した。

またA型亜鉛ゼオライトは実施例1と同一のものを用いた。

テストピースの試作、ギヤオープントestは実施例1と同様である。

比較のためにA型亜鉛ゼオライトと共にA型ナトリウムゼオライトを添加したもの(No.6)、及びA型亜鉛ゼオライトのみを添加したもの(No.10)についても同時にテストを行なつた。

結果を表2に示す。

15

かる。

これに対し、一般に知られているステアリン酸カルシウムはA型亜鉛ゼオライトとの組合せの場合の添加の効果がなく、かえつて逆効果である。

実施例3

一般に補助安定剤としてエポキシ化合物、キレート等の添加はハロゲン含有樹脂の熱安定性、耐光性の向上に有効であることが知られている。

本発明にかかる安定剤に対する上記補助安定剤の効用を調べるために熱安定効果について試験を行なつた。

また、カルシウム、マグネシウム置換の各A型ゼオライトの調製は、実施例1、2と同様に行なつた。エポキシ化合物としてエポキシ化大豆油、キレートとしてトリフェニルフォスファイト(TPP)を用いた。テストピースの試作、ギヤオープントestは実施例1と同様である。比較のために補助安定剤を添加しないもの(No.11)についてもテストを行なつた。結果を表3に示す。

表2

No.	6	7	8	9	10
塩化ビニル樹脂 (ゼオン103EP)	100	100	100	100	100
配 ステアリン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
A型Zn-ゼオライト	1	1	1	1	1
" Na- "	2				
合 " Mg- "		2			
" Ca- "			2		
" Sr- "				2	
ステアリン酸カルシウム					2
着 0分	0.5	0.0	0.0	0.0	1.5
10分後	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5
色 20 "	1.0	0.5	0.5	0.5	2.0
30 "	1.5	1.0	0.5	0.5	2.5
度 40 "	2.0	1.0	1.0	1.0	3.0
60 "	3.5	2.0	1.5	5.0	3.5

表2から、A型亜鉛ゼオライトにA型アルカリ土類金属ゼオライト、特にA型マグネシウムゼオライト、A型カルシウムゼオライトを併用することによつて著しく熱安定性が改善されることがわかる。

16

表3

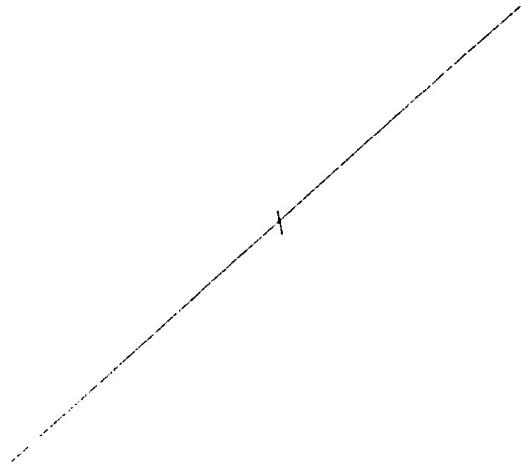
No.	11	12	13	14	15	16	17
塩化ビニル系樹脂 (ゼオン103EP)	100	100	100	100	100	100	100
配 ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1
A型Zn-ゼオライト	3	3	1	1	3	1	1
合 " Mg- "			2		2		
" Ca- "				2			
エポキシ化大豆油		4	4	4	4	4	4
TPP					0.5	0.5	0.5
着 0分	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9	0.0
10分後	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
色 20 "	0.5	0.0	0.0	0.0	0.5	0.5	0.5
30 "	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	0.5
度 40 "	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0	1.5	1.0
60 "	3.0	1.0	1.5	1.0	1.5	2.0	1.5

表3から特にエポキシ化大豆油の添加は亜鉛ゼオライトの熱安定効果を著しく改善することがわかる。TPPの添加は熱安定性に及ぼす効果は少ない。

実施例4

17

実験例1～3は軟質の塩化ビニル樹脂組成物の熱安定性についての検討結果であるが、本例では軟質配合の塩化ビニル樹脂組成物の熱安定効果について実験検討を行なつた。各種置換型ゼオライトの調整は実験例1、2と同様に行ない、配合は表4表に示した。テストピースの製作、ギヤオーブンテストは実験例1と同様である。結果を表4表に示す。



19

わかる

実験例5

A型亜鉛・アルカリ土類金属ゼオライトを次の所にして調製した。即ち、50.0mLの水中にA型ナトリウムゼオライト2.5gを分散させたスラリーに硫酸亜鉛・塩化カルシウム水溶液[89-(Ca^{2+})₂·6H₂O + 7.5g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / 50.0mL-H₂O]を添加し常温で約8時間攪拌反応させたのち、上澄み液を洗出し、再び同一組成の硫酸亜鉛・塩化カルシウム水溶液を50.0mL添加攪拌し、反応を行なつた。

水溶液を粗略分離し、水でよく洗浄後、120℃で乾燥し試料を得た。

塩化ビニル樹脂の熱安定性試験の結果を表5表に示す。

表4 表

	18	19	20	21	22	23	24	25
塩化ビニル系樹脂 (ゼオン103EP)	100	100	100	100	100	100	100	100
配 ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1
フタル酸ジオクチル(DOP)	50	50	50	50	50	50	50	50
A型Zn-ゼオライト	3	1	1	3	1	1		
台 "M" "		2		2		3		
"Ca" "			2		2		3	
エボキシ化大豆油				4	4	4		
測 0分	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10分後	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.5
20"	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0
30"	0.0	0.5	0.5	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0
40"	0.5	0.5	0.5	0.0	0.5	0.0	1.5	1.0
50"	2.5	0.5	0.5	0.0	0.5	0.5	2.0	1.5
60"		1.5	1.0	0.0	1.0	0.5		
90"			2.0	1.5	0.5	1.5	1.0	
120"								

表4表から、本発明にかかるA型亜鉛ゼオライト又はA型亜鉛ゼオライトとA型アルカリ土類金属ゼオライトの組合せの添加により軟質の塩化ビニル樹脂組成物の熱安定性は著しく改善されること

20

表5 表

	26	27	28	29
配 塩化ビニル樹脂 (ゼオン103EP)	100	100	100	100
台 ステアリン酸	1	1	1	1
A型亜鉛・カルシウムゼオライト	1	2	3	5
測 0分	0.5	0.0	0.0	0.0
10分後	1.0	0.5	0.5	0.0
20"	1.5	0.5	0.5	0.5
30"	1.5	1.0	0.5	0.5
40"	1.5	1.0	1.0	0.5
60"	2.0	1.0	1.0	0.5

表5表からわかる様にA型亜鉛・カルシウムゼオライトは良好な熱安定性付与能力を有する。

4 図面の簡単な説明

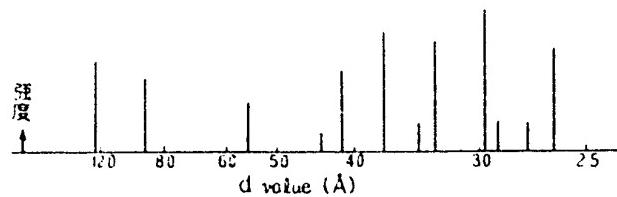
図1の(1)はA型ナトリウムゼオライト、(2)はA型亜鉛ゼオライトのX線回折図である。

出願人 日本化学生産株式会社

代理人 豊田重雄

第1図

(1) A型ナトリウムゼオライト



(2) A型亜鉛ゼオライト

